

**Л.М. КОРОТАЕВА**, канд. хим. наук,  
**Т.Я. РУБИНСКАЯ**, канд. хим. наук, **И.А. РЫБАКОВА**, канд. хим. наук,  
**В.П. ГУЛЬТЯЙ**, докт. хим. наук, Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия.

## **ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО АЛКИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛКИЛПИРИДИЛСУЛЬФОНОВ**

Методами полярографии и препаративного электролиза изучено электрохимическое восстановление (ЭВ) серии алкилпиридилсульфонов на ртутном катоде при различных составах фонового электролита. Найдены условия препаративного электролиза, приводящие к селективному расщеплению  $C_{py}-S$  связи. Показано, что наличие адамантильного заместителя в пиридиновом цикле влияет на направление процесса ЭВ, вследствие изменений характера взаимодействия сульфонов и полупродуктов их ЭВ как с растворителем (сольватация), так и с электродом (адсорбция).

Electrochemical reduction (ER) of a series of alkylpyridylsulfonylnes at the mercury cathode was studied by polarography and preparative electrolysis. The conditions for selective  $C_{py}-S$  bond cleavage during preparative electrolysis were determined. It was shown, that the presence of the adamantyl substituent in the pyridine cycle affects the ER process direction owing to the changes in the character of the interaction of sulfones and their ER by-products with both the solvent (solvation) and with the electrode (adsorption).

Высокая биологическая активность органических соединений, имеющих адамантильную группу хорошо известна [1], поэтому изучение таких соединений электрохимическим методом представляет как научный, так и практический интерес.

В частности, при синтезе адамантилпиридинов [2] по реакции гомолитического адамантирования пиридина, для защиты положений 2 и 4 пиридинового цикла, была использована алкилсульфонильная группа. Это позволило существенно увеличить выход продуктов реакции – соответствующих адамантилзамещенных алкилпиридилсульфонов, а также селективность процесса. Требовалось найти приемлемые условия для удаления этой защиты.

Методами полярографии и препаративного электролиза изучено электровосстановление (ЭВ) серии сульфонов: модельных – 2-(алкил-сульфонил)пиридинов ( $Alk = Me$  (1),  $t-Bu$  (2)) и адамантилзамещенных – 4-(1-адамантил)-2-(алкилсульфонил)пиридинов ( $Alk = Me$  (3),  $t-Bu$  (4)) и 2-(1-адамантил)-4-( $t-Bu$ -сульфонил)пиридина (5).

В условиях полярографических измерений в ДМФА на фоне ТБАП (табл. 1) высоты первых волн сульфонов **1** - **5** несколько ниже двухэлектронного уровня. При добавлении воды к ДМФА растворам или в 96% EtOH высоты первых волн приближаются к двухэлектронному уровню, что указывает на протонирование первоначально образующихся анион-радикалов (AP). Отметим, что небольшие добавки соли лития к растворам сульфонов **1** - **5** в апротонной среде также приводят к росту первых волн до двухэлектронного уровня, но без сдвига  $E^I_{1/2}$ . По-видимому, в присутствии катиона лития ( $\text{Li}^+$ ) в растворе происходит образование ионных пар  $\text{AP}\dots\text{Li}^+$ , что способствует переносу второго электрона при потенциале первой волны –  $E^I$ .

Таблица 1

Потенциалы первых волн восстановления сульфонов (**1** – **5**) на Hg-капающем электроде

№	Состав фонового электролита	$-E^I_{1/2}$ , В сульфонов (отн. нас.к.э.)				
		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
1.	ДМФА, 0.1 М ТБАП	1.95	2.02	2.12	2.04	1.88
2.	85 % ДМФА – $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 М ТБАП	1.87	1.79	1.99	2.08	1.75
3.	96 % EtOH, 0.1 М ТБАП	1.79	1.73	1.82	1.98	—**
4.	96 % EtOH, 0.1 М $\text{LiClO}_4$	1.68*	1.69*	1.80	1.96	—**

\*растворитель – MeOH, \*\*Соединение **5** в EtOH не растворяется.

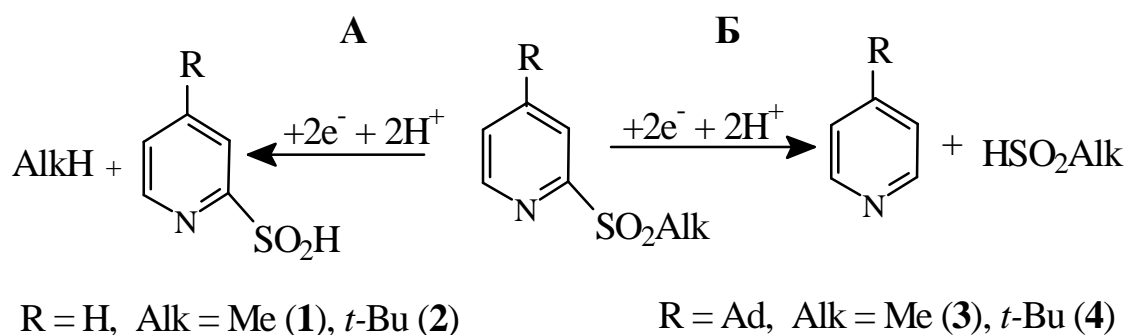
Более низкое значение  $E^I_{1/2}$  сульфона **5** в условиях опыта 1 связано, очевидно, с наличием электроноакцепторной алкилсульфонильной группы в положении 4 пиридинового цикла; увеличивается поляризуемость молекулы, что и облегчает ее восстановление.

В условиях опытов 2 и 3 наблюдается заметный сдвиг  $E^I_{1/2}$  сульфонов **1**, **2**, **3**, **5** в область менее катодных потенциалов. Причиной этого сдвига, по нашему мнению, является сольватация протогенным растворителем. Очевидно, что алкилпиридилсульфоны способны образовывать водородные связи за счет свободных электронных пар атома азота гетероцикла как с EtOH, так и с молекулами воды или ее ассоциатами с ДМФА. Отметим, что для сульфона **4**, имеющего два объемных заместителя, в этих случаях сдвиг  $E^I_{1/2}$  незначителен.

Как известно [3], межмолекулярные взаимодействия в жидкостях подразделяют на специфические (донорно-акцепторные) и неспецифические (уни-

версальные) за счет ван-дер-ваальсовых сил. В большинстве случаев более сильные специфические взаимодействия – водородные связи, определяют структуру растворителя, а также его взаимодействие с растворенными веществами и тем более с заряженными частицами (катионами, анионами, анион-радикалами). Очевидно, что наличие объемного алкильного заместителя может привести к усилению влияния неспецифических взаимодействий и, как следствие, заметно повлиять на электрохимические характеристики.

Исходя из классических представлений [4], в условиях препаративного ЭВ алкилпиридилсульфонов **1** – **4** возможны два направления расщепления C–S связи – А и Б, аналогично и для сульфона **5**.



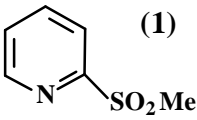
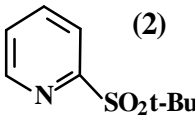
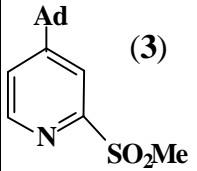
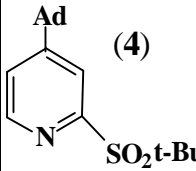
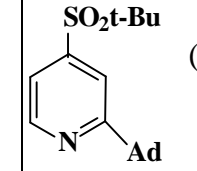
При изучении ЭВ модельных сульфонов **1** и **2** нами было установлено [5], что в зависимости от условий проведения электролиза (в частности природы и состава растворителя) возможны оба направления с отщеплением как гетероароматического, так и алкильного фрагментов. Важная роль неспецифических взаимодействий выявилась при ЭВ сульфона **2** с объемным *t*-Bu-заместителем. Оказалось, что на направление и селективность расщепления C–S связи оказывает влияние даже длина алкильного радикала спирта – растворителя.

Нами показано, что при ЭВ на Hg-катоде сульфонов **1** и **2** еще одним возможным направлением приэлектродных реакций является образование Hg-органических соединений. Классические описания и рассмотренные ранее механизмы катодного расщепления различных сульфонов не предусматривали такое направление процесса. Более того, обнаружено, что в безв. ДМФА или 96 % EtOH (фон – LiClO<sub>4</sub>) проведение электролиза сульфонов **1** и **2** абсолютно невозможно из-за образования дробной ртути. Напротив, при ЭВ адамантилзамещенных сульфонов **3** – **5** на Hg-катоде в неводном растворителе образование дробной ртути не наблюдается [6]. Однако из-за их низкой растворимости ограничен выбор растворителя для проведения электро-

лиза. Эмпирически найденные условия препаративного ЭВ, приводящие к селективному расщеплению  $C_{Py}-S$  связи для каждого из сульфонов **1** – **5**, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Условия препаративного ЭВ сульфонов **1** – **5**, приводящие к селективному расщеплению  $C_{Py}-S$  связи на Hg-катоде

Соединение	 (1)	 (2)	 (3)	 (4)	 (5)
Растворитель	60 % EtOH – H <sub>2</sub> O	60 % MeOH – H <sub>2</sub> O,	80% EtOH – H <sub>2</sub> O	90% EtOH – H <sub>2</sub> O	ДМФА
Фоновая соль	LiCl	LiCl	LiCl	LiCl	LiClO <sub>4</sub>
E, В (отн. нас.к.э.)	– 1.85 В	–1.65 В	–1.85	–1.9	–1.9

Обнаружено, что направление расщепления сульфонов **3**, **4** и **5** практически не зависит от условий ЭВ и, главным образом, определяется структурой соединений. Однако при этом на селективность ЭВ влияет взаимное расположение адамантильного и алкилсульфонильного заместителей в пиридиновом цикле. В частности, нами показано [6], что при ЭВ сульфонов **3** и **4** в зависимости от условий ЭВ могут происходить и более глубокие превращения – образование гидрированных продуктов.

По нашему мнению, введение объемного алкильного заместителя в молекулу органического соединения существенно влияет на его реакционную способность. С одной стороны, очевидно, меняется характер взаимодействия с растворителем (сольватация), т.е. уменьшается способность к специфическим взаимодействиям, а к неспецифическим увеличивается. С другой стороны, это неизбежно приведет к снижению адсорбции на электроде, что предотвратит образование Hg-органических соединений, т.е. возникновение дробной ртути. В результате этого протекание и направление процесса ЭВ могут кардинально измениться.

В работе [7] описано ЭВ на Hg-катоде (ДМФА, Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>,) алкил-2-пиридилсульфонов с объемным алкильным заместителем при сульфониальной группе (Alk = н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, н-С<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, н-С<sub>18</sub>H<sub>37</sub>), которое приводит к селективному расщеплению  $C_{Py}-S$  связи. В этом случае образования Hg-органических со-

единений не отмечено. Эти данные подтверждают предлагаемую нами трактовку влияния структуры сульфонов с объемным алкильным заместителем на направление ЭВ.

**Методика эксперимента.** Полярографические измерения проводились на полярографе ПУ-1 по трехэлектродной схеме включения ячейки: ртутный капающий электрод ( $m = 1.05$  мг/с,  $t = 0.8$  с), вспомогательный электрод – донная ртуть, электрод сравнения – насыщенный каломельный (нас.к.э.).

Препаративный электролиз при контролируемом потенциале проводили с использованием потенциостата П-5848 с пористой стеклянной диафрагмой в атмосфере аргона. Катод – донная ртуть, анод – Pt-сетка, электрод сравнения – нас.к.э.

Выход пиридина и адамантилпиридинов оценивался непосредственно в растворах после окончания электролиза методами ГЖХ, ТСХ и УФ-спектрофотометрии. Строение адамантилпиридинов подтверждено спектрами ПМР, которые совпадают с описанными ранее [8].

**Выводы.** В работе сопоставлены результаты изучения ЭВ серии алкилпиридилсульфонов методами полярографии и препаративного электролиза. Наглядно продемонстрировано влияние объемного алкильного заместителя на потенциал и направление расщепления C–S связи сульфонов. В результате детального исследования предложены мягкие условия препаративного электрохимического удаления алкилсульфонильной защиты – заключительной стадии синтеза 2- и 4-адамантилпиридинов.

**Список литературы:** 1. Ковалев И.Е. // Хим. Фарм. Журн. – 1977. – № 11. – С. 19. 2. Рыбакова И.А., Прилежаева Е.Н., Коротаева Л.М., Стрельцова Е.Д., Литвинов В.П. // Докл. АН. – 2005. – Т. 400. – С. 206. 3. Дуров В.А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. Сб. – М.: Наука, 1989. – С. 36. 4. Органическая электрохимия. Под ред. М. Байзера и Х. Лунда (перевод с англ.). – М.: Химия, 1988. – 1023 с. 5. Коротаева Л.М., Рубинская Т.Я., Рыбакова И.А., Гультай В.П. // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 10. – С. 1228. 6. Коротаева Л.М., Рубинская Т.Я., Рыбакова И.А., Гультай В.П. // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – № 1, (в печати). 7. Delaunay J., Mabon G., Chaquiq el Badre M., Orliac A. and Simonet J. // Tetrahedron Lett. – 1992. Vol. 33. – P. 2149. 8. Рыбакова И.А., Прилежаева Е.Н., Литвинов В.П. // Журн. Орган. Химии. – 1995. – Т. 31. – С. 670.

Поступила в редколлегию 25.04.08